Ueber

Condensationsproducte aromatischer Basen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

bei der

hohen philosophischen Facultät

der kgl. Friedrich-Alexander-Universität zu Erlangen

eingereicht von

August Kaeswurm

aus Darmstadt.

MÜNCHEN

Akademische Buchdruckerei von F. Straub

1886.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546420_0113

Herrn Professor Dr. Adolf von Baeyer erlaube ich mir an dieser Stelle, für das Interesse, das er meiner in seinem Laboratorium ausgeführten Arbeit zu Teil werden liess, meinen ergebensten Dank auszusprechen.

Zugleich komme ich der angenehmen Verpflichtung nach, Herrn Professor Dr. Otto Fischer aufrichtigst zu danken, sowol für seine Unterstützung mit Rat und Tat während seiner Anwesenheit in München, als auch für die gütige Erlaubniss, das von ihm erschlossene weite Gebiet haben bearbeiten zu dürfen.

Einleitung.

Die seit der Entwicklung der Theerfarbenindustrie dargestellten Farbstoffe, deren Anzal von Jahr zu Jahr, in immer wachsender Menge durch neue Körper noch bereichert wird, können trotz ihrer Fülle, Mannichfaltigkeit der Färbungen und Verschiedenheit der Entstehung, doch auf eine verhältnissmässig kleine Zal von Stammsubstanzen zurückgeführt werden. Es bedurfte freilich der Arbeit langer Jahre, ehe diese Erkenntniss erlangt war, die für die Entwicklung der organischen Chemie und in gleicher Weise für die Theerfarbenindustrie, durch Vereinfachung vieler Methoden bei der technischen Darstellung, reiche Früchte getragen hat. Das Studium der Einwirkung der verschiedensten Agentien auf Farbkörper machte es möglich, Gesetzmässigkeiten zu finden, die es nun gestatteten einen gegebenen Farbstoff nach Willkür zu verändern. Der einfachste Ausdruck für derartige Eingriffe in das Molekül eines Körpers ist bekanntlich Substitution. Der Ersatz von Wasserstoffatomen durch andere Elemente oder Gruppen ist, wie alle Versuche gezeigt haben, die überhaupt an organischen Körpern ausgeführt wurden, von der verschiedensten Wirkung.

Da die vorliegende Arbeit Substitutionsproducte des Bittermandelölgrüns zum Gegenstand hat, die in derselben Absicht dargestellt wurden, wie die von O. Fischer und seinen Mitarbeitern schon beschriebenen Derivate dieses Farb-

stoffs, nämlich um den Einfluss substituirender Gruppen oder Atome auf den Farbcharakter kennen zu lernen, so können an dieser Stelle auch nur Substitutionen die an Farbkörpern ausgeführt wurden, in die Betrachtung gezogen werden. Wir sehen, dass Körper, die an sich entweder farblos, oder die kaum als Farbstoffe angesprochen werden können, durch Einführung von Atomgruppen die prachtvollsten und ächtesten Farben liefern, umgekehrt sehen wir auch, dass Eingriffe in das Molekül eines Farbstoffs oft kaum einen optisch wahrnehmbaren Eindruck hervorrufen.

Die zalreichen Farbstoffe der Triphenylmethanabkömmlinge bieten Beispiele genug. Die ungefärbten Farbbasen dieser ganzen Körperklasse geben durch Abspaltung von einem Molekül Wasser bei der Verbindung mit Säuren die intensivsten Farbenerscheinungen. Das von v. Baeyer entdeckte Fluoresceïn, ein durch die optische Eigenschaft, der es seinen Namen verdankt, schon interessanter Körper, gibt bei der Einwirkung der Halogene Körper, deren Farbenpracht die der Muttersubstanz unendlich übertrifft.

Ein anderes Beispiel dafür, wie wenig oft substituirende Gruppen die Farbe zu beeinflussen vermögen, zeigen die Substitutionsproducte des Indigoblaus; die Absorbtionsspectren des Brom-Nitro- und Amidoindigo sind dem des nicht substituirten Indigoblaus ziemlich gleich. Die zuerst von Seiten der Techniker erlangten Resultate, die die Bedeutung der Substitution in Farbstoffen schon hervortreten liessen, haben auch auf die Entwicklung der Industrie einen sehr bedeutenden Einfluss gehabt. Einer der ersten bekannten Theerfarbstoffe, das von verschiedenen Chemikern erhaltene Fuchsin, wurde sehr bald nach seiner Entdeckung ein Gegenstand industrieller Verwertung. Es gelang den Bemühungen der Technik auch beinahe gleichzeitig aus dem roten Farbstoff eine ziemliche Anzal anders gefärbter Producte zu erhalten, Körper, die

sich bei späterer Untersuchung lediglich als Substitutionsproducte der erst erhaltenen enthüllten.

Eine wissenschaftliche Erklärung der Natur der zalreichen Farbstoffe, die der jungen Industrie in rascher Aufeinanderfolge darzustellen gelungen war, verdanken wir den Arbeiten A. W. Hofmanns.[1]) Er erkannte, dass das Fuchsin das salzsaure Salz einer Base ist, die von ihm Rosanilin genannt wurde, dass die Base mit 1 und 3 Molekülen der Säuren Salze bildet, von denen die einsäurigen, intensiv gefärbten, zugleich die beständigsten, den Farbstoff darstellen. Die Base betrachtete Hofmann, ihrer empirischen Formel $C_{20} H_{19} N_3$ nach, als ein Triamin und gab ihr diese aufgelöste rationelle Formel:

$$\left.\begin{array}{l} C_6 H_4 \quad\quad H \\ C_6 H_3 \; CH_3 \; H \\ C_6 H_3 \; CH_3 \; H \end{array}\right\} N_3$$

Dass durch Einwirkung von Alkylen auf das Rosanilin Farbenänderungen hervorgerufen werden, hatten die Erfahrungen der Technik gezeigt, es waren rotviolette, violette und grüne Farbstoffe erhalten worden. Es gelang auch Hofmann die Natur einiger dieser Körper in Bezug auf ihr Verhältniss zum Rosanilin aufzuklären, indem er sie als substituirte Rosaniline erkannte.

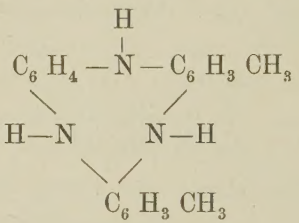
Wenn auch die Auffassungen Hofmanns über die Constitution des Rosanilins den tatsächlichen Verhältnissen nicht entsprach, so war doch die Erklärung der Farbenänderung, die eintretende Methyl-, Aethyl- und Phenylgruppen hervorriefen, auch mit unsern heutigen Anschauungen ziemlich übereinstimmend. Ob die Bindung im Rosanilinmolekül durch Stickstoff oder Kohlenstoff gedacht, ob es als ein Amin oder Triphenylmethanderivat aufgefasst wird, ist für die Er-

---

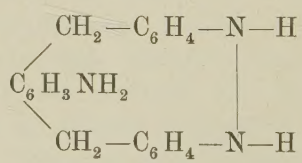
1) Journal f. pr. Chemie 77. 190. und 87. 226.

klärung des Einflusses der Alkyle nicht wesentlich. Die grünen Farbstoffe, die ebenfalls aus dem Rosanilin dargestellt wurden, waren, wie z. B. das Jodgrün durch Anlagerung von Jodmethyl an das Methylviolett erhalten worden, sie sind als Ammoniumjodide zu betrachten; die Constitution dieser Farbkörper aufzuklären gelang jedoch erst, nachdem das Rosanilin als Triphenylmethanderivat erkannt war.

A. Kekule[1]) nahm in Folge der Untersuchungen Hofmanns die Bindung im Rosanilinmolekül ebenfalls durch Stickstoffatome an, die jedoch als Imidogruppen vorhanden sein sollten, er stellte für die Base die Formel auf:



Die ersten Chemiker, die die Bindung im Molekül nicht durch freie Stickstoffatome oder Imidogruppen annahmen, Caro und Graebe,[2]) schlossen aus dem Umstand, dass durch Einwirkung von salpetriger Säure auf das Rosanilin Rosolsäure entsteht, auf das Vorhandensein eines beiden Körpern gemeinsamen Kohlenwasserstoffs und gaben dem Rosanilin diese Formel, die jedoch gerade letzterer Reaction am wenigsten Rechnung trägt:



1) Lehrbuch III, 672.

2) Ann. d. Ch. u. Pharm. 179. 184.

Als ein Triphenylmethanderivat wurde das Rosanilin erst durch die Arbeiten von E. und O. Fischer[1]) mit Sicherheit erkannt, die nicht nur, den dem Rosanilin zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoff, das Diphenyltolylmethan aus dem Rosanilin darstellten, sondern auch umgekehrt, aus dem Triphenylmethan, dem schon lange bekannten niederen Homologen des Diphenyltolylmethans, durch Nitrirung, Reduction der Nitrogruppen und Oxydation des Methans zum Carbinol, wieder ein Rosanilin gewonnen, das sich von dem bekannten durch einen Mindergehalt von CH_2 unterschied, also in gleicher Weise sich zum Rosanilin verhielt, wie der zur Darstellung verwendete Kohlenwasserstoff zum Diphenyltolylmethan. Das auf diesem Wege erhaltene Rosanilin wurde zur Unterscheidung von dem zuerst bekannten Körper, Pararosanilin genannt.

Durch die Synthese des Pararosanilins aus dem Triphenylmethan, war an der Constitution des Rosanilins nicht mehr zu zweifeln, die Auffassung der Farbbasen als Carbinole löste aber auch zugleich die interessante und nach früheren Anschauungen nicht wol erklärbare Frage, nach der Art und Weise des Austritts von einem Molekül Wasser bei der Salzbildung. Es findet eine innere Condensation statt, indem die Hydroxylgruppe des Carbinols mit einem Wasserstoffatom der Säure als H_2O austritt, bindet sich zugleich das Methankohlenstoffatom mit der freigewordenen vierten Affinität, an das fünfwertige Stickstoffatom einer Amidogruppe.

Einige Zeit nach der Veröffentlichung der die Rosaniline behandelnden Arbeit von E. und O. Fischer, wurde von O. Fischer[2]) und später von O. Doebner, der auf ähnlichem Wege zu diesem Körper gelangte, ein neuer Farbstoff be-

---

1) B. IX 891, Ann. 194, 252, vgl. ferner E. und O. Fischer „zur Kenntniss der Rosaniline." B. XI. 195, 612, 1079, 1598.

2) Ber. X. 1624.

schrieben, der unter verschiedenen Namen, wie Bittermandelölgrün, Malachit-Aldehyd-Solid-Grün, sowol wegen der Brillanz und Aechtheit der Farbe, als auch wegen der verhältnissmässig leichten und billigen Darstellung, bald ein wichtiger und verbreiteter Theerfarbstoff wurde. Das Bittermandelölgrün steht in so naher genetischer Beziehung zum Pararosanilin, dass bei einer Arbeit, die Bittermandelölgrüne zum Gegenstand hat, notwendig auch die nächst verwandten Triphenylmethanderivate, die Rosaniline und Pararosaniline mit in die Betrachtung gezogen werden mussten.

Von O. Fischer wurde das Bittermandelölgrün bei seinen Untersuchungen der Condensationsproducte aromatischer Basen, zuerst durch Einwirkung von Benzaldehyd auf Dimethylanilin gewonnen, später wurden noch andere Methoden, die jedoch zum Teil nur theoretisches Interesse besitzen, gefunden, so die von O. Doebner entdeckte Darstellung aus Benzotrichloriden mit Alkoholaniliden, ferner die von O. Fischer aus den Säurechloriden und den Säureanhydriden.[1]) Sämmtliche letzteren Darstellungsmethoden führen zur directen Gewinnung der Farbbase, diese, obwol theoretisch einfacheren Operationen, haben sich für die fabrikatorische Darstellung jedoch nicht zu bewähren vermocht.

Der Verlauf der Reaction, die nicht nur zur Darstellung von Bittermandelölgrün, sondern in gleicher Weise durch Aenderung der Componenten zu Pararosanilin und seinen Derivaten verwendet werden kann, ist derartig, dass das bindende Methankohlenstoffatom der CHO Gruppe des Aldehyds entnommen wird, das neben der Phenylgruppe des Aldehyds, noch zwei amidirte Phenylgruppen des Anilins, nebst einem Wasserstoff-Atom bindet, während der Aldehydsauerstoff zwei Wasserstoffatome des Anilins oxydirt und mit ihnen als Wasser austritt.

---

1) Ann. d. Ch. und Pharm. 206. 136.

Die nitrosubstituirten Bittermandelölgrüne, bei denen die Nitrogruppe zum Methankohlenstoffatom in der Parastellung sich befindet, bilden den Uebergang von den Diamido- zu den Triamido-Triphenylmethanderivaten, indem sie in saurer Lösung durch Zinkstaub in alkylirte Pararosaniline leicht übergeführt werden.

Für die weitere Entwicklung und Verallgemeinerung der Theorien über die Ursachen der Färbungen oder Farbveränderungen organischer Körper, bieten nun die Farbstoffe der Triphenylmethanklasse, wie nicht leicht andere Körper wichtige Anhaltspunkte dar. Die Stammsubstanz der Bittermandelölgrüne, das nicht alkylirte Diamidotriphenylmethan gibt bei der Oxydation einen violetten Farbstoff, das Benzalviolett, das dem Pararosanilin analog constituirt ist,[1]) erst durch Ersatz sämmtlicher Wasserstoffatome der beiden Amidogruppen, durch Alkyle hat es den Bittermandelölgrüncharakter erlangt. Wie rasch die Umwandlung von Bittermandelölgrünen in Pararosanilinderivate bewerkstelligt werden kann, wurde bereits bei den Nitrobittermandelölgrünen erwähnt, ebenso werden aber auch alkylirte Pararosaniline, z. B. durch Eintritt von Acetyl in eine intacte Amidogruppe sofort in Bittermandelölgrüne zurückverwandelt, indem durch Angriff der Amidogruppe der Rosanilincharakter völlig aufgehoben wird. Die Farbenänderung der Rosaniline und Pararosaniline durch Eintritt von Alkylen in die Amidogruppen hervorgerufen, ist eine graduelle, das Pararosanilin ist rot, Tetramethyl[2]) und Tetraaethyl-Pararosanilin ist violett, Penta- und Hexamethyl-Pararosanilin zeigen bereits eine blaue Farbe.

Da es bei dem Tetramethyldiamidotriphenylcarbinol nicht minder von Interesse war, die Farbenänderungen kennen zu lernen, die es erfahren kann, zunächst durch Substitution

1) Ann. d. Ch. u. Pharm. 206. 161. Ber. XII 1693.
2) Ber. XVI 2906.

von Wasserstoff in der nicht amidirten Phenylgruppe durch NO_2, NH_2, OH, OCH_3, CH_3, Cl, Br etc., andererseits durch Wechsel der Alkyle in den amidirten Phenylgruppen und drittens durch Ersatz von Wasserstoffatomen durch CH_3 etc. im Benzolkern des Alkoholanilids, so wurden bereits von O. Fischer zalreiche substituirte Bittermandelölgrüne dargestellt und beschrieben.

Eine Substitution im Molekül des Bittermandelölgrüns kann dadurch herbeigeführt werden, dass sowol statt des gewönlichen Benzaldehyds, substituirte Aldehyde, statt des Dimethylanilins andere Alkoholanilide oder Amine verwendet werden.

Die Anzal der so durch Condensation dargestellten substituirten Bittermandelölgrüne und Pararosaniline ist eine ziemlich bedeutende, es lassen sich daher auch gerade bei dieser Körperklasse Gesetzmässigkeiten in Bezug des Einflusses der substituirenden Gruppen auf den Farbcharakter schon jetzt ableiten.

Im Allgemeinen hat sich als Regel ergeben, dass die dem Bittermandelölgrün eigentümliche Farbe eine so stark ausgeprägte ist, dass, obwol alle substituirten Farbbasen, eine vom Tetramethyldiamidotriphenylcarbinol, dem Prototyp der Bittermandelölgrüne, mehr oder weniger abweichende Färbung in ihren Salzlösungen zeigen, die Substitution jedoch nur eine Nuancirung, nicht aber eine directe Farbenänderung hervorzurufen im Stande ist. Eine Ausnahme machen scheinbar diejenigen Condensationsproducte, bei denen die dem Aldehyd entstammende Phenylgruppe, durch in der Parastellung zum Methankohlenstoff befindliche Amido- oder Hydroxylgruppen substituirt ist, die von den Bittermandelölgrünen abweichende Färbung ist jedoch leicht erklärlich, da diese Körper als Pararosaniline und Aurine anzusehen sind.

Es sollen nun in Kürze die wichtigsten Aenderungen im Molekül des Bittermandelölgrüns betrachtet werden.

I. Substitution von Wasserstoff in der nicht amidirten Phenylgruppe.

Bei der Ersetzung von Wasserstoffatomen in der vom Aldehyd stammenden Phenylgruppe wird die Nuance der Farbbase, resp. deren Salzlösungen weit mehr von der Stellung der eintretenden Gruppe oder der Atome beeinflusst, als von der chemischen Natur des Substituenten. So zeigen in der Orthostellung zum Methankohlenstoff die Gruppen NO_2, NH_2, (warscheinlich auch Halogenatome) ein ganz gleiches Verhalten.

Eintritt von Hydroxyl: in die Orthostellung. Ber. XIV 2522 O. Fischer.

Salicylaldehyd gibt mit Dimethylanilin eine Leukobase, deren Salze bei der Oxydation eine schwach gelblichere Nuance zeigen als die des Bittermandelölgrüns.

in die Parastellung. Ber. XIV 2522.

Paraoxybenzaldehyd mit Dimethylanilin gibt bei der Oxydation eine violettrote Lösung. Die Farbbase ist kein Bittermandelölgrün, sondern ein dem Päonin analoger Körper (Tetraalkylirtes Päonin). Der Einfluss der OH Gruppe ist dadurch erwiesen, dass das Acetylderivat eine rein grüne Lösung gibt.

Eintritt von Hydroxyl mit Methoxyl: Ber. XVII 1895. O. Fischer u. C. Schmidt.

Vanillin gibt mit Dimethylanilin condensirt eine Base, die bei der Oxydation mit Bleidioxyd oder Chloranil violette Lösungen gibt. (Gleiches Verhalten wie Paraoxybenzaldehyd.)

Eintritt von Halogen-Atomen: Substitution von einem Chloratom in Ortho- und Metastellung noch nicht ausgeführt.

Trichlorbenzaldehyd mit Dimethylanilin gibt einen Farbstoff von stark blauer Nuance.

in Parastellung.

Parachlorbenzaldehyd gibt mit Dimethylanilin condensirt und oxydirt einen Farbstoff, der weniger blau als das dreifachchlorsubstituirte Product, sich vom Bittermandelölgrün ebenfalls durch blaue Nuance unterscheidet. Das dem Brillantgrün entsprechende chlorhaltige Condensationsproduct ist ebenfalls blauer nuancirt als Bittermandelölgrün. Letzteres und Brillantgrün zeigen aber grössere Farbenunterschiede unter sich, als die beiden analogen Chlorsubstitutionsproducte. —

Eintritt von Nitrogruppen: in die Orthostellung. Ber. XVII 1891.

Orthonitrobenzaldehyd mit Dimethylanilin gibt eine Farbbase mit intensiv bläulicher Nuance.

in die Metastellung. Ber. XII 802.

Das Condensationsproduct des Metanitrobenzaldehyd ist dem Bittermandelölgrün ähnlich. Substituirende Gruppen in der Metastellung zeigen wenig Einfluss auf die Farbe.

in die Parastellung. Ber XII 796.

Mit Dimethyl und Diaethylanilin stark gelbgrüne Nuance.

Eintritt von Amidogruppen:

Nur wenn die Amidogruppe in die Ortho- und Metastellung tritt, werden wahre Amidomalachitgrüne gebildet. Ist die Parastellung besetzt, so entstehen alkylirte Pararosaniline.

in die Orthostellung. Ber. XVII 1892.	Die Farbbase, aus der acetylirten Leukobase nach Abspaltung der Acetylgruppe zeigt stark blaugrüne Nuance, wie die entsprechende Nitroverbindung.
in die Metastellung. Ber. XII 802.	Dem Bittermandelölgrün ähnlich.
in die Parastellung. Ber. XIV 2527.	Es entsteht tetraalkylirtes Pararosanilin.

II. Aenderung der Alkyle in den amidirten und alkylirten Phenylgruppen.

Durch Eintritt von Alkoholradicalen in die Amidogruppen werden bedeutende Farbenunterschiede hervorgerufen. Der Eintritt von 2 Methylgruppen in je eine Amidogruppe veranlasst den Farbenübergang von Violett zu Grün. Diamidotriphenylcarbinol (Benzalviolett) gibt durch Methylirung Tetramethyldiamidotriphenylcarbinol.

2 Aethylgruppen in je eine Amidogruppe bewirken ähnliches Verhalten, die Farbnuance wird zu gelb hingezogen. (Brillantgrün.)

1 Phenylgruppe in je eine Amidogruppe (durch Condensation von Diphenylamin mit Benzaldehyd) verursacht stark blaue Nuance.

III. Eintritt von Methyl an Stelle der Wasserstoffatome des Alkoholanilids im Benzolkern.

Im Kern methylirte Dimethylaniline vermögen keine Farbstoffe bei der Condensation mit Benzaldehyd zu bilden.[1])

1) Ber. XIII. 807. O. Fischer.

Von den drei Dimethyltoluidinen geben Ortho- und Meta-dimethyltoluidin zwar Condensationsproducte mit Aldehyden, die dem Tetramethyldiamidotriphenylmethan völlig analog gebildet sind, diese Leukobasen geben aber mit Oxydationsmitteln keinen Farbstoff.

Dimethylparatoluidin reagirt mit Benzaldehyd gar nicht.

Die in der Amidogruppe nicht alkylirten Toluidine gaben zum Teil in gleicher Weise wie Anilin mit Benzaldehyd, Condensationsproducte, die auch Farbbasen zu liefern im Stande sind.

Orthotoluidin wurde von O. Fischer in gleicher Weise mit Paranitrobenzaldehyd condensirt[1]) wie Anilin, welch letztere Condensation nach Reduction der Nitrogruppe zum Pararosanilin führte.[2]) Aus dem Condensationsproduct des Orthotoluidins mit Paranitrobenzaldehyd, dem Paranitrodiamidoditolylphenylmethan wurde durch Reduction ein Triamidoditolylphenylmethan erhalten, das von O. Fischer Diortholeukanilin genannt wurde, die Farbbase dieses Körpers gibt Salze, deren Lösung eine blauere Nuance, als die des Pararosanilins zeigt.

Unter den Condensationsproducten aromatischer Basen mit Aldehyden, die von O. Fischer und seinen Mitarbeitern dargestellt wurden, finden sich Halogen substituirte Bittermandelölgrüne noch nicht beschrieben, mit gütiger Einwilligung des Herrn Professor Dr. O. Fischer habe ich Condensationsproducte des Parachlorbenzaldehyds mit aromatischen Basen dargestellt, deren Beschreibung ich folgen lasse.

---

1) Ber. XV. 679. O. Fischer.
2) Ber. XIII. 669. O. Fischer u. Ph. Greiff.

Experimenteller Teil.

Darstellung des Parachlorbenzaldehyds.

Der Parachlorbenzaldehyd ist von Beilstein und Kuhlberg[1]) zuerst beschrieben worden, sie erhielten eine bei 210—213° siedende Flüssigkeit, die nicht erstarrte, dieses Product war wahrscheinlich ein Gemenge der beiden isomeren Aldehyde, da der reine Aldehyd, wie später Jackson und White[2]) gezeigt haben, in feinen Nadeln, die bei 47,5° schmelzen, erhalten wird.

Als Ausgangsmaterial zur Darstellung des Benzaldehyds diente, auch bei vorliegender Arbeit, Toluol, das zunächst mit rauchender Schwefelsäure geschüttelt war, bis eine Probe die Laubenheimersche Reaction nicht mehr gab, nach der Entfernung der Schwefelsäure wurde getrocknet und über Natrium destillirt. Bei der Chlorirung von Toluol in der Kälte und bei Gegenwart von Chlorüberträgern wird zunächst ein Gemenge zweier Monochlortoluole erhalten, aus vorwiegend Paraproduct bestehend, nebst weniger Orthochlortoluol. Beide Isomere bilden sich jedoch in oft sehr wechselnden Mengen, ihre Entstehung wird offenbar sehr durch die Art der Chlorirung, Temperatur und dergleichen beinflusst. Eine ganz scharfe Trennung der beiden Chlor-

1) Ann. d. Ch. u. Pharm. 147. 352.
2) Ber. XI. 1043.

toluole durch fractionirte Destillation ist nicht gut durchführbar, da beide Körper sehr naheliegende Siedepunkte haben. Von anderer Seite [1]) ist das verschiedene Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure für die Isolirung des Para- und Orthochlortoluols benutzt worden, indem Orthochlortoluol bei ca. 150—160° von concentrirter Schwefelsäure merklich leichter als Parachlortoluol angegriffen wird. Nach Angaben des Verfassers bleibt jedoch das Parachlortoluol immer noch, auch nach dieser Behandlung, durch Orthochlortoluol verunreinigt.

Bei der Chlorirung im Benzolkern wurde als Chlorüberträger, statt des von Beilstein und Kuhlberg angewandten Jods, frisch sublimirtes Eisenchlorid verwendet, das sofort nach der Darstellung aus Eisendraht, in Röhren eingeschmolzen worden war.[2]) Es wurde bei der Chlorirung etwa 1—1,5 % der Toluolmenge an Chlorid zugesetzt, ein grösserer Ueberschuss schadet indessen nicht, da beim Abdestilliren des Chlortoluols keine Spur des Eisens in das Destillat mit übergeht, während bei anderen Chloriden, wie $Mo\,Cl_5$ und $Sb\,Cl_5$ leicht dieser Fall eintritt. In die gewogene Toluolmenge wurde bis zur berechneten Gewichtszunahme Chlor eingeleitet, dabei der Kolben mit Schnee gekühlt. Bei heftigem Chlorstrom genügt die Kühlung nicht, der Kolbeninhalt erhitzt sich sehr bedeutend, es ist daher ratsam lieber die Einleitung zu unterbrechen. Je langsamer die Substitution stattfindet, desto besser ist die Ausbeute an Monochlortoluol, es werden jedoch, selbst wenn ganz genau nur bis zur berechneten Gewichtszunahme Chlor eingeleitet wird, immer auch höher chlorirte Producte erhalten, neben noch unangegriffenem Toluol.

1) Ber. XVIII. 424. E. Seelig „Ueber Trichlortoluole."

2) Zur Zeit als diese Arbeit begonnen wurde, war die in den Annalen 225. 196 veröffentlichte Arbeit von G. A. Page „Anorgan. Chloride als Chlorüberträger" noch nicht erschienen.

Von dem erhaltenen Monochlortoluol wurde die zwischen 159—161° übergehende Fraction zur weiteren Verarbeitung benutzt.

Das Monochlortoluol wurde nun zur Einführung zweier Chloratome in die Seitenkette im Dampf weiter chlorirt, in der Art, dass der eintretende Chlorstrom nicht in die Flüssigkeit hineingeleitet wurde, sondern das Zuleitungsrohr endete einige Centimeter oberhalb des Flüssigkeitniveaus. Das Chlortoluol wurde während der Chlorirung fortwährend im Sieden erhalten. Die Einwirkung des Chlors auf den Chlortoluoldampf, sollte eine Substitution im Benzolkern vollständig ausschliessen. Dieses Verfahren hat jedoch grosse Nachteile und wurde bei weiterer Materialbeschaffung wieder aufgegeben; erstens findet die Substitution sehr langsam statt und andererseits ist gegen das Ende der Chlorirung, wenn bereits viel Chlorbenzalchlorid gebildet ist, eine sehr hohe Temperatur erforderlich um die Flüssigkeit im Sieden zu erhalten, wodurch viel gebildetes Material wieder zerstört wird. Beim Kochen von Benzalchlorid entweicht fortwährend Salzsäure, die jedoch nicht als absorbirte zu betrachten ist, sondern sie ist durch Zersetzung des Benzalchlorids entstanden, in der vorher farblosen Flüssigkeit bilden sich zähe braune Schmieren.

Die weit einfachere Art der Chlorirung, den Chlorstrom direct in die Flüssigkeit einzuleiten, ist auch die bessere; der mit Kühler versehene Kolben, der das Chlortoluol enthält, wurde im Oelbad auf eine bestimmte Temperatur erhitzt, die zuerst unterhalb 150° lag und dann allmählig gegen das Ende der Reaction gleichmässig gesteigert wurde. Das erhaltene Monochlorbenzalchlorid wurde teilweise fractionirt und ergab eine bei 234° siedende Fraction. In der Kältemischung (—20°) erstarrte es nicht, während das Monochlorbenzylchlorid nach Angaben von Jackson und Field [1])

1) Ber. XI. 904.

fest wird und bei 29° erst schmilzt. Das Monochlorbenzalchlorid haben genannte Autoren auch nicht im festen Zustande erhalten. Da bei der Destillation aber immer zahlreiche Zersetzungen vor sich gehen, die die Ausbeute stark beeinträchtigen, so wurde die Hauptmenge des Benzalchlorids ohne vorherige Destillation zur Darstellung des Aldehyds benutzt. Zur Verseifung des Parachlorbenzalchlorids eignete sich am meisten rauchende Schwefelsäure, bei der Verseifung mit roher englischer Schwefelsäure ist Zufuhr von Wärme notwendig, die Umsetzung erfolgte sehr langsam. Das technische Verfahren der Verseifung des Benzalchlorids mit Kalkmilch oder Natronlauge ergab auch keine befriedigenden Resultate.

Wird Chlorbenzalchlorid mit etwa dem gleichem Volum rauchender Schwefelsäure gemischt, so tritt unter starker Salzsäure-Entwicklung heftige Erwärmung ein, die Substanz färbt sich tiefdunkelbraun, bei Zusatz von viel rauchender Schwefelsäure verläuft aber die Umsetzung ohne bemerkbare Salzsäureentwicklung.

Die Reaction bei weniger oder mehr Schwefelsäure entspricht den Gleichungen:

$$\text{I.}\quad C_6H_4Cl\,CHCl_2 + SO_3 = C_6H_4Cl\,CHO + SO_2\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}$$

$$\text{II.}\quad C_6H_4Cl\,CHCl_2 + 2SO_3 + H_2O = C_6H_4Cl\,CHO + 2SO_2\begin{matrix}Cl\\OH\end{matrix}$$

im ersteren Fall entsteht das durch Wasserdampf leicht zersetzbare Sulfurylchlorid, während im zweiten Fall die relativ weit beständigere Chlorsulfonsäure gebildet wird.

Nach mehrfachen Versuchen wurden als geeignetes Verhältniss 4—5 Gewichtsteile Schwefelsäure auf ein Teil Benzalchlorid gefunden. Das zu verseifende Benzalchlorid wurde

in einem grossen Kolben sehr allmälig mit der Schwefelsäure versetzt und dabei stark geschüttelt. Findet die Einwirkung der Schwefelsäure ohne Kühlung statt, so wird die Reaction leicht sehr heftig, man kühlt am geeignetsten mit Wasser, da zu starke Eiskühlung ungenügende Einwirkung der Schwefelsäure verursacht. Ist die berechnete Menge Säure eingetragen, so lässt man das Gemenge noch ca. 20 Minuten stehen und giesst dann die dunkelbraune Masse auf Eis. Der Aldehyd scheidet sich sofort als gelbbraune zähe Flüssigkeit ab, man wäscht mit kaltem Wasser die Schwefelsäure völlig aus, wobei die gelbbraune Farbe des Aldehyds auffallend rasch heller wird und destillirt den mit Soda schwach alkalisch gemachten Brei, um vorhandene Parachlorbenzoesäure zurückzuhalten, mit Wasserdampf ab. In einer Operation wurden nach mehrfachen Proben mit immer steigenden Substanzmengen bis zu 200 gr Parachlchlorbenzalchlorid (nicht fractionirtes) verseift. Der Aldehyd geht mit Wasserdampf leicht als ganz schwach gelb gefärbtes Oel über, das jedoch nicht sogleich fest wird. Der Aldehyd wurde in die farblose Bisulfitverbindung übergeführt, nach der Zersetzung mit Soda wieder mit Wasserdampf abdestillirt und schliesslich noch fractionirt. Die Hauptmenge ging bei 211 — 213° über (uncorrigirt.) Der fractionirte Aldehyd erstarrte sehr bald zu einer krystallinischen Masse, die jedoch immer noch etwas gelbliches Oel zurückhielt, das ohne Zweifel ein Gemenge von Para- und Orthochlorbenzaldehyd war. Zur vollständigen Reinigung

Anmerkung: Dass bei der Einwirkung von Chlor auf Toluol die beiden isomeren Monochlortoluole oft in sehr wechselnden Mengenverhältnissen bei anscheinend sonst ganz gleichen Bedingungen entstehen, zeigte eine wiederholte Darstellung des Aldehyds; bei dieser Operation erstarrte der aus der Bisulfitverbindung abgeschiedene Aldehyd nicht, ebensowenig nach der Fractionirung, obwol das Oel ebenfalls bei 210—213° siedete, es scheint demnach, dass ganz geringe Mengen des Orthoaldehyds die Krystallisation des Paraaldehyds zu hindern vermögen.

wurde der erstarrte Teil, nachdem auf der Pumpe das anhaftende Oel entfernt war, aus absolutem Alkohol umkrystallisirt. Er wurde hieraus in feinen farblosen Nädelchen, die bei 47° schmolzen, erhalten.

Der erhaltene Aldehyd wurde mit Permanganat in alkalischer Lösung oxydirt, die entstandene Benzoesäure zeigte nach der Fällung den Schmelzpunkt 235—236°, erwies sich hierdurch als reine Parachlorbenzoesäure.

In der Kälte hat der Aldehyd einen dem Bittermandelöl fast gleichen Geruch, in der Wärme macht sich die Wirkung des Chloratoms durch sehr unangenehm stechenden, äusserst lang anhaftenden Geruch bemerkbar.

Darstellung aus Paratoluidin.[1])

Da das Paratoluidin jetzt in sehr reinem Zustande zu beziehen ist, so lag es nahe, auf dem vielbegangenen Wege durch die Diazoverbindung die Amidogruppe durch Chlor zu ersetzen, um zu einem jedenfalls ganz reinen Monochlortoluol zu gelangen. Diese Art der Darstellung wurde auch versucht, sie gab jedoch, da es sich um die Gewinnung grösserer Mengen von Monochlortoluol handelte, keine genügende Ausbeute.

Die Diazoverbindung wurde in der allgemein üblichen Weise unter Anwendung von möglichst wenig Wasser dargestellt und dann bei 40 — 50° durch höchst concentrirte Salzsäure zersetzt. Statt des erwarteten Monochlortoluols enthielt das auf der sauren Flüssigkeit schwimmende braune Oel zum grössten Teil Parakresol.

---

1) Bei Beginn dieser Arbeit war leider die wertvolle von Traugott Sandmeyer Ber. XVII. 1633 und 2650 „Ersetzung der Amidogruppe durch Chlor in aromatischen Substanzen“ beschriebene Modification der Zersetzung der Diazoverbindungen noch nicht veröffentlicht.

Die Reaction hatte nicht in dem Sinne stattgefunden:

$$C_6H_4CH_3N = NCl = C_6H_4ClCH_3 + N_2$$

sondern fast durchaus in der Weise:

$$C_6H_4CH_3N = NCl + H_2O = C_6H_4OHCH_3 + HCl + N_2.$$

Das nach der Zersetzung der Diazoverbindung resultirende Oel wurde im Schütteltrichter mit stark verdünnter Natronlauge behandelt, um das Parakresol in Lösung zu bringen, der zurückbleibende Teil wurde mit Wasser gewaschen, in Aether gelöst, getrocknet, der Aether abgedunstet und dann destillirt. Es wurden geringe Mengen eines bei 159—160° siedenden Körpers, der jedenfalls reines Monoparachlortoluol war, gewonnen. Nach Jackson und Field [1]) erstarrt Monoparachlortoluol bei 0°, bei 6,5° Schmelzpunkt.

I. Parachlorbenzaldehyd und Dimethylanilin.

Die Condensation des chlorsubstituirten Aldehyds mit Dimethylanilin ist in der von O. Fischer für den gewönlichen Benzaldehyd angegebenen Weise auszuführen. Auf ein Molekül Aldehyd wurde etwas mehr als die berechnete Menge (2 Moleküle) des Dimethylanilins [2]) genommen, als wasserentziehendes Mittel diente Chlorzink. Bei der Vereinigung der Componenten entsteht zunächst unter mässiger Erwärmung ein braungrüner Brei, der aber bald durch partielle Oxydation sich schön grün färbt. Um bei kleineren Mengen von Substanz die Bildung von Farbbase möglichst

1) Ber. XI. 904.

2) Da das käufliche „Methyl“ und „Aethylanilin“ immer einige Procente der secundären Base enthält, die bei der Condensation zur Bildung von dialkylirten statt tetraalkylirten Leukobasen Veranlassung geben konnten, so wurde das Dimethyl- und Diaethylanilin nach der von A. W. Hofmann (Ber. X. 591, 795) angegebenen Weise durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und Destillation von vorhandenem Monomethyl- und Monoaethylanilin befreit.

zu vermeiden, empfiehlt es sich, die Condensation nicht in einer Schaale auf dem Wasserbad, sondern in einem verschliessbaren grösseren Präparatenglas, das in das Wasserbad eingesenkt wird, vorzunehmen. Der Kork des Glases wird durchbohrt und mit einem gebogenen Glasstabe versehen, da von einem sorgfältigen Umrühren die Ausbeute beträchtlich abhängig ist. Zur Condensation genügt die Temperatur des kochenden Wassers. Ist der stechende Geruch des Aldehyds nicht mehr bemerkbar, so entfernt man das nicht in Reaction getretene Dimethylanilin mit Wasserdampf, die Leukobase schmilzt unter Wasser zu einer steinharten grauen Masse zusammen. Das Rohproduct wurde zuerst nach dem Pulvern mit verdünntem kalten Alkohol behandelt, um das durch Wasserdampf äusserst schwierig völlig zu entfernende Dimethylanilin ganz der Base zu entziehen. Nach Entfernung des verdünnten Alkohols wurde die Base in absolutem Alkokol oder geeigneter noch in Benzol oder Xylol gelöst, sie krystallisirt daraus wie die Leukobase des gewönlichen Benzaldehyds, in concentrisch gruppirten farblosen feinen Nadeln, die sich an der Luft sehr rasch grün färben.

Die Base ist in Alkohol nicht leicht löslich, etwas mehr in Aether; Benzol und seine Homologen lösen die Base schon in der Kälte sehr leicht auf. In Ligroin schwer löslich, unlöslich in Wasser.

Der Schmelzpunkt der Base wurde aus Alkohol und Benzol übereinstimmend bei 142—143° gefunden, aus der Benzollösung wurde die Base nicht in Nadeln, sondern in kleinen Tafeln erhalten. (Concentrirte Lösung.)

Die Leukobase des gewöhnlichen Benzaldehyds mit Dimethylanilin ist dimorph,[1]) sie wird aus verschiedenen Lösungsmitteln, wie Alkohol und Benzol, in zwei durch Schmelzpunkt und Krystallform verschiedenen Modificationen erhalten, diese Formen sind als physikalische Isomerien an-

1) Ber. XII. 798.

zusehen, bei den Leukobasen des chlorsubstituirten Aldehyds mit Dimethyl- und Diaethylanilin wurden derartige Verhältnisse nicht beobachtet, wenngleich auch die Möglichkeit nahe liegt, dass auch bei diesen Körpern physikalische Isomerien vorkommen. Die Schmelzpunkte der chlorsubstituirten Leukobasen sind oft erst nach 5—6maligem Umkrystallisiren constant zu erhalten, wenn auch die Substanzen schon weit eher analysenrein erhalten werden.

Die Elementaranalyse der bei 110° getrockneten Substanz ergab:

Berechnet für $C_{23}H_{25}N_2Cl$	Gefunden				
	I.	II.	III.	IV.	V.
C = 75.74 %	75.61	75.64	—	—	—
H = 6.86	7.14	7.17	—	—	—
N = 7.68	—	—	7.65	—	—
Cl = 9.71	—	—	—	9.84	9 72

Anmerkung: Die Verbrennungen dieser Körper wurden grösstenteils mit chromsauren Blei ausgeführt in stetem Sauerstoffstrom und starkem Glühen der Röhre, in vielen Fällen blieb eine äusserst schwer verbrennliche Kohle zurück, die Veranlassung war, dass bei zalreichen (hier nicht angeführten Analysen) 1—2 % Kohlenstoff zu wenig gefunden wurden.

II. Parachlorbenzaldehyd und Diaethylanilin.

Zur Darstellung dieser Base wurde der Aldehyd mit etwas mehr als der molekularen Menge Diaethylanilin gemengt, als wasserentziehendes Mittel ist Chlorzink nicht anwendbar, es wurde wasserfreie Oxalsäure [1]) verwendet. Bei Wasserbadtemperatur wurde das Gemenge indessen nicht so leicht condensirt als das entsprechende mit Dimethylanilin, es wurde daher im Oelbad 1 Tag auf 110—120° erhitzt, dann war der Geruch des Chloraldehyds verschwunden.

1) Vgl. Ber. XVIII. 1893. Anmerk.

Nachdem mit Natronlauge die zugesetzte Oxalsäure neutralisirt war, wurde das überschüssige Diaethylanilin mit Wasserdampf abgetrieben, die erhaltene Leukobase verhält sich in Bezug auf Krystallform und Löslichkeit ebenso wie die oben beschriebene methylirte Base. Sie wurde aus Alkohol umkrystallisirt und hieraus in Nadeln erhalten, die bei 110° schmelzen. Oxydirenden Einflüssen gegenüber ist die Base weit beständiger als die methylirte, die Base kann ziemlich lange der Luft ausgesetzt sein, ohne sich grün zu färben, während die Methyl-Leukobase sich sehr rasch oxydirt.

Die Elementaranalyse der bei 80° getrockneten Base ergab:

Berechnet für $C_{27}H_{33}N_2Cl$	Gefunden			
	I.	II.	III.	IV.
C = 77.07 %	76.91	—	—	—
H = 7.85	8.19	—	—	—
N = 6.66	—	6.57	—	—
Cl = 8.42	—	—	8.35	8.52

III. Parachlorbenzaldehyd und Diphenylamin.

Ebenso wie alkylirte Aniline treten Phenylamine (als phenylirte Aniline aufzufassen) mit Aldehyden der aromatischen Reihe unter Bildung von Triphenylmethanderivaten in Reaction.

Das angewendete technische Diphenylamin wurde zur Reinigung zuerst destillirt und dann aus hochsiedendem Ligroin umkrystallisirt. Der Chloraldehyd wurde im Verhältniss der Molekulargewichte (1 Mol. C_6H_4ClCHO + 2 Mol. $(C_6H_5)_2NH$) mit der Base gemengt, als Condensationsmittel wurde Chlorzink verwendet, zur Einleitung und Unterstützung der Reaction genügt Wasserbadtemperatur. Das Gemenge wurde bald tiefdunkelgrün und sehr fest. Bei Anwendung von 5 gr Chloraldehyd mit 12 gr Diphenylamin

war nach eintägiger Digestion keine Aenderung der nun vollständig erstarrten, Lava ähnlichen Masse mehr zu bemerken. Das Diphenylamin, das nicht in Reaction getreten war, wurde mit Wasserdampf entfernt; da diese Base mit Wasserdämpfen aber sehr schwer flüchtig ist, so musste der Kolben, der die Reactionsmasse enthielt, im Oelbad auf 170°—180° erhitzt werden, nach 6—8 stündigem Einleiten war der süssliche Diphenylamingeruch nur noch schwach bemerkbar, die im Kolben geschmolzene Base wurde in kaltes Wasser geschüttet, worin sie sofort erstarrte. Das pulverisirte rötlich gefärbte Rohproduct enthielt noch viel Diphenylamin, das zuerst mit Ligroin und dann mit Alkohol entzogen wurde.

Die erhaltene Leukobase ist in absolutem Alkohol sehr schwer löslich, ebenso in Benzol, leichter in Toluol und Xylol. Sie wurde aus einem Gemenge von gleichen Teilen Benzol und Alkohol umkrystallisirt. Die Lösung schied erst nach längerem Stehen ein rötliches Pulver aus, das mehrmals wieder in Alkohol gelöst wurde, Krystalle konnten nicht erhalten werden.

Dass der rötliche Niederschlag die erwartete Leukobase darstellte, zeigte eine Oxydation mit Bleidioxyd und Schwefelsäure. Die erhaltene Lösung der Farbbase zeigte eine stark blaue Nuance. Mit Chloranil in alkoholischer Lösung wurde eine schön blaue Lösung erhalten.

Die Reaction bei der Einwirkung von Chloraldehyd auf Diphenylamin entspricht der Gleichung:

$$C_6H_4ClCHO + 2C_6H_5N\begin{matrix}H\\ \diagdown\\ \diagup\\ C_6H_5\end{matrix} = HC\begin{cases} C_6H_4Cl \\ C_6H_4N\begin{matrix}H\\ \diagdown\\ \diagup\\ C_6H_5\end{matrix} \\ C_6H_4N\begin{matrix}H\\ \diagdown\\ \diagup\\ C_6H_5\end{matrix}\end{cases} + H_2O.$$

Salze der Leukobasen.

Die Salze der oben beschriebenen Leukobasen mit Mineralsäuren sind in Wasser leicht löslich, die normalen Salze mit je 2 Molekülen der Säuren werden durch viel Wasser in die einfach sauren zersetzt. Bei Behandlung der in Aether gelösten Leukobasen mit getrockneter gasförmiger Salzsäure, scheidet sich aus der Lösung ein farbloser Niederschlag ab, der sich in Wasser vollständig löst.

Entwässerte Oxalsäure und Pikrinsäure gaben in aetherischer Lösung mit den ebenfalls in Aether gelösten Basen Niederschläge. Das Oxalat ist farblos, das Pikrat stellt ein schön gelbes Pulver dar.

Bei doppelter Umsetzung der schwefelsauren Salze der Leukobasen mit oxalsaurem Ammoniak in wässriger Lösung wurde kein Niederschlag erhalten.

Zur Darstellung des Platinchloriddoppelsalzes wurde die Leukobase in concentrirter Salzsäure gelöst und concentrirte wässrige Platinchloridlösung zugegeben, der voluminöse gelbe Niederschlag wird beim Trocknen im Exsiccator krystallinisch. Beim Erhitzen in wässriger Lösung findet Oxydation zur Farbbase statt, der Niederschlag kann daher nicht umkrystallisirt werden. Das Platinchloriddoppelsalz verliert im Vacuum über Schwefelsäure kein Krystallwasser, ebenso nicht bei 105°, wenige Grade oberhalb dieser Temperatur findet Oxydation unter Grünfärbung der Substanz statt.

0.5121 gr Platindoppelsalz gaben 0.1288 gr Pt
entsprechend (Pt = 194.4) = 25.15 %.

0.4119 gr Platindoppelsalz gaben 0.1031 gr Pt
entsprechend (Pt = 194.4) = 25.03 %.

Berechnet für $C_{23}H_{25}N_2Cl + 2HCl + PtCl_4 = 25.14\,\%$ Pt

Farbbasen.

Zur Darstellung der Farbbasen aus den Leukobasen wurden diese in schwefelsaurer Lösung mit Superoxyden behandelt. Das von O. Fischer angewandte Bleidioxyd wurde, da das käufliche immer etwas krystallinisch wird, nur in frischgefälltem Zustande und in Wasser suspendirt verwendet. Es wurde nach der Vorschrift von Böttger[1]) aus Bleiacetat mit Chlorkalk dargestellt. Dieses Bleidioxyd hat den Vorzug vor dem trocken abgeschiedenen, dass es von Schwefelsäure leichter angegriffen wird und auch länger in der Flüssigkeit suspendirt bleibt. Statt das Superoxyd in quantitativer Menge zuzugeben, wurde stets im Ueberschuss verwendet und die Schwefelsäure in 25 % Lösung in berechneter Menge eingetragen.

Frisch gefälltes Mangandioxydhydrat ist als Oxydationsmittel sehr gut, da es an feiner Verteilung das Bleidioxyd bei weitem übertrifft, nur kann das entstehende Manganosalz nicht so einfach abgeschieden werden als das schwefelsaure Blei und veranlasst nach seiner Ausfüllung durch Alkali im Schütteltrichter widrige Emulsionen.

Oxydation des Parachlortetramethyldiamidotriphenylmethans.

Die reine krystallisirte Base wurde in Wasser suspendirt und dann die berechnete Menge Schwefelsäure zugegeben. Zur Salzbildung sind 2 Moleküle, zur Zersetzung des Bleidioxyds 1 Molekül notwendig. Nachdem die Base in der Schwefelsäure völlig gelöst war, wurde langsam das Bleidioxyd unter stetem Umschütteln eingetragen, die ersten Spuren bewirken in der farblosen klaren Lösung eine sofortige in-

1) Journal f. pr. Ch. 73. 493.

tensive Dunkelgrünfärbung. Es wurde nun auf dem Wasserbade der Kolbeninhalt auf 40 — 60° erwärmt, wobei sich schon der Geruch nach Formaldehyd bemerkbar macht, der eine Zersetzung des Moleküls der Farbbase anzeigt. Bei den chlorsubstituirten Bittermandelölgrünen ist ebenso wie bei dem gewönlichen Bittermandelölgrün die Abspaltung von Formaldehyd nicht bedeutend, während bei der weiter unten zu beschreibenden Oxydation einer nitrosubstituirten Leukobase das Auftreten von Formaldehyd sich schon bei gelindem Erwärmen auf 40 — 50° stark bemerkbar macht. Es dürfte die Entstehung von relativ weniger oder mehr Ameisenaldehyd, in der grösseren Beständigkeit der Farbbase und zugleich leichteren Oxydirbarkeit der Leukobase, wie es bei dem Bittermandelölgrün und den chlorirten Derivaten der Fall ist, seinen Grund haben. Bei den durch eine, zum Methankohlenstoff in der Parastellung stehende Nitrogruppe, substituirten Bittermandelölgrünen sind die Verhältnisse gerade umgekehrt, schwer oxydirbare Leukobasen und vielleicht wenig beständige Farbbasen. Dass die Nitrogruppe Oxydationsmitteln gegenüber dem Molekül grössere Widerstandsfähigkeit verleiht, zeigt z. B. das Paranitrobenzylchlorid,[1]) das beim Kochen mit Bleinitrat nach der Methode von Grimaux und Lauth weit schwieriger zum Aldehyd oxydirt wird wie Benzylchlorid. — Nach Beendigung der Oxydation wird die erkaltete Lösung vom schwefelsauren Blei und unzersetzten Bleidioxyd abfiltrirt und alsdann der Farbstoff mit Kochsalz gefällt. Der Niederschlag wird mit kaltem Wasser etwas ausgewaschen, dann in heissem Wasser gelöst, filtrirt und nach dem Erkalten das Filtrat am geeignetsten gleich im Schütteltrichter mit Alkali zersetzt. Die flockig ausgefällte Base wurde sogleich mit Aether aufgenommen, die aetherische Lösung mit Kali getrocknet und

1) Ber. XIII. 669. O. Fischer und Ph. Greiff.

etwas concentrirt. Die Base schied sich in zuerst grossen dunkelrot gefärbten Krystallen aus, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus wasserfreiem Aether in kleinen glänzenden, nur noch schwach rotgelb gefärbten Krystallen erhalten wurde. Der Schmelzpunkt lag bei 144—146° nur wenig über dem der Leukobase.

Die Elementaranalyse ergab:

Berechnet für $C_{23}H_{25}N_2ClO$	Gefunden	
	I.	II.
C = 72.56	72.54	
H = 6.57	7.18	—
N = 7.36	—	7.81
Cl = 9.30	—	—
O = 4.20	—	—

Oxydation des Parachlortetraaethyldiamidotriphenylmethans.

Die Oxydation dieser Base wurde in gleicher Weise wie die der methylirten ausgeführt. Beim Erwärmen auf dem Wasserbad bei 60—70° war nur sehr schwacher Geruch nach Ameisenaldehyd wahrnehmbar. Die Färbung war sehr schön blaugrün. Nach beendigter Oxydation, die bei 5 gr Substanz nach etwa achtstündiger Digestion angenommen wurde, wurde nach Entfernung des Bleisulfats das gefällte salzsaure Salz der Base mit Alkali zersetzt und die Base in oben angegebener Weise aus Aether krystallisirt. Nach Entfernung der Mutterlauge wurden die Krystalle mehrmals aus absolutem Aether umkrystallisirt und so sehr schön ausgebildete grosse, beinahe farblose rhombische Prismen erhalten. Die Krystalle waren in Aether leicht löslich, an Luft färbten sie sich äusserst rasch rot, die zerriebenen Krystalle gaben ein farbloses Pulver, das zuerst im Vacuum, dann im Trockenschrank bei 80° getrocknet wurde. Der Schmelzpunkt lag bei 120—121°.

Die Elementaranalyse ergab:

Berechnet für $C_{27}H_{33}N_2ClO$	Gefunden		
	I.	II.	III.
C = 74.24 %	—	73.84	—
H = 7.56	—	7.69	—
N = 6.41	—	—	—
Cl = 8.11	8.32	—	8.18
O = 3.66	—	—	—

Condensationsproducte des Paranitrobenzaldehyds.

Zur Darstellung der zu beschreibenden Basen wurde reiner Paranitrobenzaldehyd, aus Paranitrobenzylchlorid gewonnen, verwendet. Schmelzpunkt 106°.

I. Paranitrobenzaldehyd und Diaethylanilin.

Der Aldehyd und das Diaethylanilin wurden im molekularen Verhältniss vereinigt, als wasserentziehendes Mittel diente entwässerte Oxalsäure.[1]) Bei 50 gr Diaethylanilin wurden etwa 30 gr Oxalsäure nach und nach eingetragen. Der Paranitrobenzaldehyd färbt sich bei dem Uebergiessen mit Diaethylanilin sofort tiefdunkelrot, erst nach längerer Digestion im Wasserbade tritt Grünfärbung ein. Zur Condensation genügt die Temperatur des kochenden Wassers.

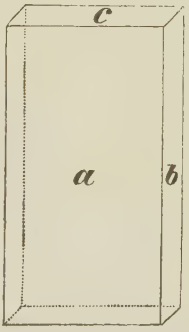
---

1) Nach den Versuchen von Anschütz (Ber. XVII 1078) wirkt die entwässerte Oxalsäure erst bei Temperaturen über 100° wasserentziehend, die von ihm beschriebenen Condensationen waren im Oelbad bei 110° ausgeführt, nach den von mir gemachten Erfahrungen genügt auch bei Oxalsäure als wasserentziehendem Mittel die Temperatur des kochenden Wassers vollkommen. (Münchner Druckverhältnisse.) Bei Nitrobenzaldehyden dürfte auch die Temperatur von 110° durch Bildung von Amidobasen die Ausbeute stark beeinträchtigen.

Bei Anwendung von 20 gr Aldehyd wurde nach 8—10-stündigem Erwärmen die Masse so fest, dass ein Mengen derselben nicht mehr möglich ist, man erweicht dann durch Wasserdampf, macht mit Natronlauge schwach alkalisch und treibt das überschüssige Diaethylanilin mit Dampf ab. Die Leukobase scheidet sich im Wasser in braunen leicht zerreiblichen Klumpen ab, das Rohproduct ist gewönlich schon nach der Behandlung mit Wasserdampf sehr rein. Die Ausbeute entspricht bei den Condensationen mit Paranitrobenzaldehyd meistens beinahe der Theorie. Zur völligen Entfernung des Diaethylanilins wurde das Reactionsproduct mit verdünntem Alkohol ausgezogen und dann aus absolutem Alkohol umkrystallisirt. Die Base wird in schön goldgelb gefärbten Nadeln erhalten, die bei 113° constant schmelzen.

Aus einer verdünnteren alkoholischen Lösung wurden grosse Tafeln erhalten, die anscheinend dem rhombischen System angehören. Herr Professor Dr. Karl Haushofer hatte die grosse Güte eine krystallographische Bestimmung vorzunehmen.

»Krystallsystem: monoklin.



Die Krystalle dieses Körpers repräsentiren die Combination der drei Flächenpaare $\infty P \infty$ (*a*), $\infty \breve{P} \infty$ (*b*), o P (*c*) mit vorwaltendem Orthopinakoid (*a*), gewönlich nach der Vertikalaxe gestreckt. Der Kantenwinkel der Fläche *c* : *a* weicht so wenig von 90° ab, dass man die Krystalle für rhombisch halten kann. Es wurde an 6 verschiedenen Krystallen gemessen von 90° 0′ bis 90° 4′. Indessen liegen die Auslöschungsrichtungen auf der Fläche *b*, nicht den Kanten *a b* und *b c* parallel, sondern eine Auslöschungsrichtung schneidet die Kante *a b* unter 20° (hinten oben.)«

Die Elementaranalyse ergab:

Berechnet für $C_{27}H_{33}N_3O_2$	Gefunden			
	I.	II.	III.	IV.
C = 75.17 %	75.01	74.95	—	—
H = 7.66	7.87	7.92	—	—
N = 9.74	—	—	9.36	9.79
O = 7.42	—	—	—	—

Bei der Condensation von Nitrobenzaldehyd zeigt sich gegen Ende der Reaction und besonders bei Zusatz von viel Oxalsäure, nach der zuerst auftretenden Grünfärbung, eine deutliche Blaufärbung der Masse, die in einer teilweisen, wenn auch geringfügigen Bildung von Amidobase begründet ist. Die Nitrogruppe des Aldehyds wirkt oxydirend auf schon gebildete Leukobase ein, indem zugleich durch Reduction der Nitrogruppe Amidobenzaldehyd entsteht, der sich weiter mit noch nicht in Reaction getretenem Diaethylanilin condensirt. Das so erhaltene Condensationsproduct besteht demnach aus einem Gemenge von 4 Körpern.

1) $HC(C_6H_4NO_2)(C_6H_4N(C_2H_5)_2)_2$ 2) $HC(C_6H_4NH_2)(C_6H_4N(C_2H_5)_2)_2$

3) $OHC-C_6H_4N(C_2H_5)_2)_2$ 4) $OHC-C_6H_4N(C_2H_5)_2)_2$.

Da die Oxydations- und Reductionserscheinungen jedoch schon bei sehr geringer Substanzverwandlung bedeutende Farbenunterschiede hervorrufen, so sind es auch hier nur sehr kleine Mengen Nitroleukobase, die in der angedeuteten Weise Veränderungen erleiden, so dass die Ausbeute nicht

merklich verändert wird. Die Oxydation der Leukobase zum Carbinol durch Einfluss der Nitrogruppe entspricht der Reaction, die technisches Interesse besitzt, nämlich der Oxydation von Anilinöl zu Anilirot durch Nitrobenzol nach dem Verfahren von Coupier, auch hier wird die oxydirende Nitrogruppe selbst bis zur Amidogruppe reducirt.

II. Paranitrobenzaldehyd und Diphenylamin.

Aldehyd und Base wurden in dem berechneten Verhältniss gemengt und bei allmäliger Zugabe von Chlorzink im Wasserbad digerirt, die Masse schmolz zuerst, wurde aber bald so zähflüssig, dass ein Umrühren nicht mehr möglich war, es wurde nun im Oelbad bei 110—115° erhitzt, wobei wieder Erweichung stattfand. Nach 12-stündigem Erhitzen im Oelbad wurde aus der pulverisirten Masse das Diphenylamin zuerst mit Wasserdampf, alsdann nach dem Trocknen mit Alkohol entfernt. Das getrocknete Condensationsproduct war tiefdunkelblau und krystallinisch. Die Lösung in verdünnter Salzsäure zeigte eine violette Farbe, die auf Bildung von Amidobase, die auch in der Tat in vorwiegender Menge entstanden war, hindeutete.

Bei der erhöhten Temperatur hatte eine bedeutende Reduction der Nitrogruppe stattgefunden, das so erhaltene Condensationsproduct wurde zur völligen Ueberführung in die Amidobase mit Zinkstaub und Salzsäure behandelt. Es wurde bis zur Entfärbung der blauen salzsauren Lösung Zinkstaub eingetragen. Ist die Reduction beendet, so wird durch Alkali die Base nicht mehr gelb, sondern farblos gefällt.

Die erhaltene Amidoleukobase — Diphenyltriamidotriphenylmethan stellt ein diphenylirtes Pararosanilin dar.

Die schwefelsaure Lösung der erhaltenen Leukobase gibt mit Bleidioxyd einen blauvioletten Farbstoff, in gleicher Weise tritt die Färbung mit Chloranil auf.

Eine andere Darstellung des Condensationsproducts des Nitroaldehyds mit Diphenylamin, die unter 100° ausgeführt war, ergab nur eine geringe Bildung von Amidobase, es war aber auch nur sehr wenig des erwarteten Condensationsproducts erhalten worden; es scheint, dass der Vereinigung der Umstand im Wege steht, dass die in Reaction tretenden Körper feste sind, während bei den vorher beschriebenen Condensationsproducten immer ein flüssiger, wie Dimethyl oder Diaethylanilin vorhanden war. Durch Anwendung eines geeigneten indifferenten und zugleich Wasser entziehenden Lösungsmittels dürfte leichter eine Condensation auszuführen sein.

Oxydation des Paranitrotetraaethyldiamidotriphenylmethans.

Die Oxydation dieser Leukobase beanspruchte insofern ein besonderes Interesse, als hier Verhältnisse vorlagen, die Wirkung zweier Substituenten in einem Molekül beobachten zu können. O. Fischer hat die methylirte Base „als einen in seinen färbenden Eigenschaften durch eine stark gelbe Nuance ausgezeichneten Körper“ beschrieben.[1]) Die aethylirte Base gibt nun bei der Oxydation fast die gleiche grüngelbe Farbnuance. Es erinnert dieses Verhalten an das der oben beschriebenen Condensationsproducte des chlorirten Benzaldehyds, da auch bei diesen beiden Körpern die verschiedenen Alkyle den Einfluss des Chloratoms nicht zu alteriren vermögen, während Bittermandelöl- und Brillantgrün in hervorragender Weise zeigen, dass der Wechsel der Alkyle beträchtliche Nuancirungen hervorzurufen im Stande ist. Diese Beispiele liefern also den Beweis, dass die Wirkung zweier Substituenten auf den Farbcharakter nicht in dem Masse sich geltend zu machen scheint, als es der Summe ihrer Einzelwirkungen entspricht.

1) Ber. XIV. 2529.

Die Oxydation der Leukobase, die in der schon mehrfach beschriebenen Weise ausgeführt wurde, gab ein Chlorzinkdoppelsalz, das die Faser schön gelbgrün färbte. Der Umstand, dass die in der Parastellung stehende Nitrogruppe die Base sehr schwer angreifbar macht, bewirkt auch zugleich, dass bei der Oxydation wieder ein Teil der Farbbase zerstört wird.

Bei 40° (Temperatur der Flüssigkeit) wurde schon reichlich Formaldehyd abgespalten.

Reduction des Paranitrotetraaethyldiamidotriphenylmethans.

Zur Reduction wurde die reine krystallisirte Leukobase nach dem Pulvern in Wasser suspendirt und allmälig verdünnte Salzsäure zugegeben. Die gewönliche unverdünnte Salzsäure greift die Base unter Bildung von braunen Schmieren an. Ist die Base in der Säure völlig gelöst, so wird Zinkstaub eingetragen. Es wurden keine auffallenden Farbenerscheinungen hervorgerufen, wie bei der Reduction der Orthonitroverbindung,[1]) die schwach gelbe oder durch Spuren der Farbbase etwas grünliche Lösung wird farblos. Starke Wasserstoffentwicklung wurde vermieden, da möglicherweise eine Elimination der Amidogruppe hätte stattfinden können, die Temperatur wurde nicht über 60° steigen gelassen.

Als durch Alkali in der Lösung kein gelber, sondern rein weisser Niederschlag mehr hervorgerufen wurde, wurde vom Zink abfiltrirt und das erkaltete Filtrat mit Ammoniak versetzt. Es ist für die Ausbeute an Amidoleukobase sehr wesentlich, dass alles Zinkhydroxyd als Zinkat gelöst ist, die Base verbindet sich wie es scheint mit Zinkoxyd zu einer in Aether unlöslichen Verbindung. Es wurde der in Aether

1) O. Fischer Ber. XV. 682.

unlösliche Rückstand wieder in Säure gelöst und nochmals mit Ammoniak gefällt, eventuell diese Operation mehrmals wiederholt, es wurden so noch beträchtliche Mengen an Amidobase erhalten. Die Amidobase wurde mit Aether aufgenommen, getrocknet und stark concentrirt, nach dem Erkalten scheidet sich die Base als rein weisses, an der Luft aber äusserst rasch violett werdendes Krystallmehl ab.

Aus Alkohol und ebenso aus Benzol wird die Base in kleinen gewönlich schwach rosa gefärbten Krystallrosetten erhalten, die bei 118° schmelzen.

In Aether, Benzol und Homologen löst sich die Base leicht auf, weniger in Alkohol, in Ligroin ist sie schwer löslich.

Mit Essigsäureanhydrid im grossen Ueberschuss am Rückflusskühler schwach gekocht bildet die Base ein Acetylderivat, dessen Benzollösung starken Dichroismus zeigt, im auffallenden Lichte ist die Lösung grün, im durchfallenden rot.

Die Elementaranalyse der aus Alkohol erhaltenen bei 80° getrockneten Base ergab:

Berechnet für $C_{27}H_{35}N_3$	Gefunden		
	I.	II.	III.
C = 80.80 %	80.45	—	—
H = 8.73	9.01	—	—
N = 10.47	—	10.66	10.45

Oxydation des Tetraaethyltriamidotriphenylmethans.

Das Pararosanilin wurde, wie bereits erwähnt ist, von E. und O. Fischer[1]) aus seiner Leukobase durch Oxydation erhalten, die Oxydation von Triamidotriphenylmethanderivaten ist jedoch keine so glatt verlaufende Reaction wie die der meisten Bittermandelölgrünbasen.

---

1) Ber. XI. 1079.

Da der Einfluss der dritten, nicht durch Alkohol- oder Säureradicale substituirten Amidogruppe wesentlich von der Stellung abhängig ist, so verhalten sich auch Orthoamido und Paraamidotetramethyldiamidotriphenylmethan (ebenso auch die Aethyl-Derivate) bei der Oxydation sehr verschieden von einander. So ist die directe Oxydation des Orthoamidoleukomalachitgrüns durch Bleidioxyd und Schwefelsäure nicht ausführbar,[1]) während durch Chloranil ein schön blauer Farbstoff erhalten wird.

Da das durch Condensation von Paranitrobenzaldehyd und spätere Reduction erhaltene Triphenylmethanderivat jedoch kein Bittermandelölgrün, sondern ein tetraalkylirtes Pararosanilin darstellt, so musste es auch möglich sein, durch directe Oxydation zur Farbbase zu gelangen.

Bei der Oxydation mit Chloranil in alkoholischer Lösung gibt die Base eine prachtvoll violette Lösung. Superoxyde bewirken nicht sofort die gleiche Farbenreaction, nach längerer Digestion auf dem Wasserbade wird die Lösung undurchsichtig. Das mit Chlorzink erhältliche Doppelsalz ist in Wasser schwer löslich, die wässrige Lösung färbt die Faser mit dem gleichen prächtigen Violett, das die Chloranilreaction zeigt. Die tetraalkylirten Pararosaniline geben noch violette Farbstoffe, während die hexaalkylirten schon reines Blau liefern.

1) Ber. XVII. 1891.